DERWENT-ACC-NO: 1985-021766

DERWENT-WEEK: 198504

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New iron-smectite intercalation compounds - with tri:nuclear iron acetate cations or iron oxide(s) as intercalating agent, used as catalyst in olefin mfr.

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY[AGEN]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0092033 (May 25, 1983)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---|---|---|---|---|
| JP 59216631 A | December 6, 1984 | N/A | 006 | N/A |
| JP 91010569 B | February 14, 1991 | N/A | 000 | N/A |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---|---|---|---|
| JP 59216631A | N/A | 1983JP-0092033 | May 25, 1983 |
| JP 91010569B | N/A | 1983JP-0092033 | May 25, 1983 |

INT-CL (IPC): B01J021/16, C01B033/26, C07B061/00, C07C001/20, C07C011/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59216631A

BASIC-ABSTRACT:

Iron-smectite intercalation compounds having trinuclear iron acetate cations or iron oxides as intercalants. Catalysts, comprising the iron-smectite intercalation cpds. are used for synthesis of lower olefins from synthesis gases. The intercalation cpds. are porous polycrystalline with a specific surface area 150-350 m2/g and prepared by contacting smectite like montmorillonite with aqueous soln. of iron acetate cation-contg. salts like (Fe3(OCOCH3)7.OH.2H2O)(+)NO3(-). Cations such as Na+, K+, Ca+, or H+ of the raw smectite are exchanged with the iron acetate cations. Further, by heating the iron acetate cations intercalated smectite at 340-500 deg. C, iron oxide intercalated smectite having specific surface area of 300 m2/g is obtd.

ADVANTAGE - In the synthesis of lower olefins, formation of hydrocarbons having more than 5 C atoms is prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: E17 H04 J04

CPI-CODES: E05-L02; E10-J02C3; E31-P02; E35-U; H04-F02E; J04-E04; N01-C01; N02-A;

⑲ 日本国特許庁（JP）　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　　昭59—216631

| ⑤1Int. Cl.³ | 識別記号 | 庁内整理番号 | |
|---|---|---|---|
| B 01 J 21/16 | | 7202—4G | ㊸公開 昭和59年(1984)12月6日 |
| C 07 C 1/20 | | 8217—4H | 発明の数 2 |
| 11/02 | | | 審査請求 有 |

（全 6 頁）

# ⑤4鉄ースメクタイト複合体及びそれを主成分とする触媒

㉑特　　願　昭58—92033

㉒出　　願　昭58(1983)5月25日

⑫発 明 者　清住嘉道
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
1番地化学技術研究所内

⑫発 明 者　鈴木邦夫
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
1番地化学技術研究所内

⑫発 明 者　新重光
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
1番地化学技術研究所内

⑫発 明 者　小川清
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
1番地化学技術研究所内

⑫発 明 者　斉藤健二
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
1番地化学技術研究所内

⑫発 明 者　山中昭司
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目
1番地化学技術研究所内

⑦1出 願 人　工業技術院長

⑦4指定代理人　工業技術院化学技術研究所長

## 明　細　書

1. 発明の名称

鉄ースメクタイト複合体及びそれを主成分とする触媒

2. 特許請求の範囲

(1) スメクタイト又はスメクタイトを主成分とする物質に対し、その層間に鉄成分を介在させたもので、該鉄成分は、三核酢酸鉄及び酸化鉄の中から選ばれたものであることを特徴とする鉄ースメクタイト複合体。

(2) スメクタイト又はスメクタイトを主成分とする物質に対し、その層間に鉄成分を介在させたもので、該鉄成分は、三核酢酸鉄及び酸化鉄の中から選ばれた鉄ースメクタイト複合体を主成分とする、合成ガスから低級オレフィンを合成するための触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉄ースメクタイト複合体及びそれを主成分とする合成ガスから低級オレフィンを合成するための触媒に関するものである。

合成ガスを原料として低級オレフィンを含む炭化水素を製造する方法としては、古くから、フィッシャートロプシュ法（FT法）が知られており、通常、鉄やコバルトを主成分とする触媒が使用される。また近年においては、Ruhr－Chemic 型触媒（$K_2O-Fe-TiO_2-ZnO$）が低級オレフィンを多く含む炭化水素を製造する触媒として注目されている。しかし、これら従来の触媒は、いずれも触媒担体が非晶質であったり、また結晶質であっても表面積が数$m^2/g$以下の触媒であるため、事実上反応における分子の形状制御が行えず、生成炭化水素の分布は非常に巾広いスペクトルとなり、目的とする化学工業原料の基礎化学品であるエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの他に、高級炭化水素である液状生成物、ワックス等を多く含んでいる場合が多い。

そこで、本発明者らは、従来の触媒の欠点を克服するために、分子形状選択性を有する結晶質多孔性触媒の開発に鋭意検討を行った結果、スメク

タイト又はスメクタイトを主成分とする物質に対し、その層間に酸化鉄を介在させたものがその目的に適合することを見出し、本発明を完成するに到った。

本発明で用いるスメクタイトは、層状構造を有する陽イオン交換性の膨潤粘土鉱物であり、天然産及び水熱合成等で得られる人造物のいずれもが適用される。このスメクタイトは、従来周知の粘土鉱物であり、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等が包含される。この中でも、特にモンモリロナイトは世界各地に広範に分布・産出する安価な粘土鉱物であり、本発明の触媒調製用母体として好適に用いられる。また、本発明においては、スメクタイトを主成分とする粘土などの物質、例えば、酸性白土やベントナイトを用いることもできる。この他、スメクタイトとよく似た性質をもつ天然あるいは人造鉱物であるフッ素雲母を触媒調製用母体として用いることも可能である。

本発明の触媒を調製するためには、まず、前記スメクタイト又はスメクタイトを主成分とする物質に、三核酢酸鉄陽イオン供給体（$[Fe_3(OCOCH_3)_7 \cdot OH \cdot 2H_2O]^+NO_3^-$）を溶解させた水溶液を作用させて、スメクタイト中に含まれる交換性陽イオン（普通にはナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、水素イオン等）と三核酢酸鉄陽イオンを交換させる。

三核酢酸鉄陽イオン供給体の合成法の一例は次のとおりである。

硝酸鉄（$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）８０ｇをビーカーにとり、エチルアルコール５０mℓと無水酢酸150mℓを加え、加熱して反応を開始させる。反応開始後は反応が激しいので氷冷する。析出物を沪別し、酢酸５０mℓで洗浄すると三核酢酸鉄４２ｇを得る（理論収量は４６ｇ）。

前記イオン交換反応は、スメクタイトの水懸濁液を撹拌しながら、これに三核酢酸鉄陽イオンを含む水溶液を添加することによって容易に達成され、次いで生成物を沪過脱水するか、遠心分離した後乾燥させることにより、三核酢酸鉄陽イオンをスメクタイトの層間に介在させた多孔性結晶質物質を得ることができる。

上記方法によって調製された三核酢酸鉄－スメクタイト複合体〔インターカレーション化合物（intercalation compound）〕の１１０℃乾燥品は約１５０$m^2/g$、２００～５００℃焼成品は２００～３５０$m^2/g$の大表面積を持つことが$N_2$のBET吸着測定から確認された。原料として用いた天然スメクタイト（山形県月布鉱山産ベントナイトから抽出した純モンモリロナイト）の表面積はたかだか数１０$m^2/g$であるから、スメクタイトの交換性陽イオンを三核酢酸鉄陽イオンで交換することにより、スメクタイトの層間をおし広げて嵩高い三核酢酸鉄陽イオンがイオン交換されたことは明らかであり、このような複合体中では嵩高い三核酢酸鉄陽イオンがスメクタイトの層間において支柱的役割を果たし、その結果としてスメクタイトの層間に幾何学的な細孔構造を生み出したものと理解できる。

このように嵩高い陽イオンの導入によってスメクタイトの層間距離が広がっているという証拠はＸ線回折測定の結果からも支持される。即ち、無水スメクタイトの基本面間隔は約9.8Åにあるのに対し、本発明の三核酢酸鉄－スメクタイトの室温脱水乾燥品の基本面間隔は約２1.5Åであり、約１1.7Å（２1.5－9.8＝１1.7）の基本面間隔の増大が確認された。また、１１０℃乾燥品の基本面間隔は約１7.7Åであり、約7.9Åの基本面間隔の増大が認められた。従って、スメクタイトの層間隔に形成された細孔構造は、分子径が８～１２Åまでの種々の気体、例えば、アンモニア（有効分子径3.８６Å）、酸素（4.０４）、アルゴン（4.０８）、窒素（4.３２）、一酸化炭素（4.４０）、二酸化炭素（4.４０）、メタン（4.58）、n－ブタン（6.０８）などの気体を容易に吸着させることができ、乾燥品のまゝでも広く触媒担体あるいは触媒そのものとして使用することが可能である。

しかし、上記三核酢酸鉄－スメクタイト複合体

を加熱処理して有機基を熱分解することにより、もっと興味ある多孔性結晶質物質が得られる。すなわち、この複合体を示差熱天秤で加熱すると、まず70℃近辺で脱水による吸熱ピークが現れ、次いで、340℃で酢酸基の熱分解に基づく発熱ピークが現れる。これらの脱水と酢酸基の熱分解を合わせた全重量減は23％であり、それより高温域では650℃でスメクタイトの八面体層の脱水酸基が生じるまで安定であり、吸熱反応も重量減少も認められない。しかも、300～500℃の温度領域では、X線回折の基本面間隔は、殆んど変化せず、約16.8Åであり、表面積も250～350$m^2/g$ を保持し、110℃乾燥品の151$m^2/g$ よりもむしろ高くなる傾向が認められた。このような加熱による表面積の増大は嵩高い三核酢酸鉄の有機基が熱分解してスメクタイトの層間に酸化鉄が形成されたものと考えられ、しかもこの酸化鉄の支柱はスメクタイトの層間で加熱処理によっても破壊されずに少くとも500℃前後までは安定に保たれ、その結果として大表面積を有する多孔性結晶質物質である酸化鉄－スメクタイト複合体が得られたものとみなせる。

この酸化鉄－スメクタイト複合体が通常の鉄化合物触媒よりも優れている点は、層間に形成された酸化鉄の支柱が有機三核鉄錯体の熱分解により生じたものであるため、数10Å以下の超微粒子となっており、触媒反応を行う上で必要とされる活性点の数が多いだけ有利である。その上、前述したように反応の場としての幾何学的に規則正しい形状選択性制御が可能である点も従来型鉄触媒よりも有利な特徴である。

合成ガスから炭化水素を製造するFT合成法においては通常触媒を500℃近傍で水素還元して活性化処理する場合が多いが、本発明の酸化鉄－スメクタイト複合体はこのような活性化処理によっても上記細孔構造が破壊されることなく、しかも支柱の酸化鉄は還元後も超微粒子で保持されていることが$^{57}$Fe－メスバワースペクトルの測定結果からも支持された。すなわち、本発明の酸化鉄－スメクタイト複合体を500℃で3時間水素還元した試料の酸素ガス放出量は全鉄原子の1/6程度が還元されたにとどまり、X線回折による基本面間隔の減少も3.2Å程度にとどまっている。また$^{57}$Fe－メスバワースペクトルには異性体シフト0.37mm/sec の$Fe^{3+}$の二重分裂ピーク（内部磁場によるゼーマン分裂 0.80mm/sec）と異性体シフト0.42mm/sec の$Fe^{2+}$の二重分裂ピーク（核四重極子分裂1.38mm/sec）がブロードに観測され、通常の三二酸化鉄のゼーマン分裂が6本のピークとなって現れることを鑑みると、数10Å程度以下の超微粒子の酸化鉄となっていることがわかる。なお異性体シフトはα－Fe を基準にした値である。水素還元処理により約300$m^2/g$（300～500℃焼成品）あった酸化鉄－スメクタイト複合体の表面積が若干減少するがたかだか2割程度であり、実用上特に問題はない。

このような本発明の超微粒子酸化鉄－スメクタイト複合体はFT合成法などの鉄をベースとした従来型触媒の代りに使用することが可能であることは以上の物性データから十分予見できるが、当該複合体を350℃で3時間予備水素還元し、さらに合成ガスを原料とする炭化水素製造用反応装置に導入する前に流速100mℓ/hr の水素気流中において500℃で15時間還元活性化した試料は、反応圧力10kg/cm²、GHSV 10,000 $hr^{-1}$、反応温度290～360℃の条件下で炭酸ガスを除く全生成物中の乾質炭化水素（炭素数5以下）の割合が83.8～100.0％（炭素効率）に達した。また反応した一酸化炭素の中、炭酸ガスを除く全生成物の占める割合は82.7～58.8％であった。従って、本発明の触媒を用いるFT合成の生成物分布は反応した一酸化炭素のほとんどはリサイクル可能な炭酸ガスを除いてほとんどが炭素数5以下の軽質炭化水素であり、炭素数6以上の液状生成物やワックスの生成をほとんど伴わない点に大きな特徴があり、従来型の鉄をベースとしたFT合成触媒よりも有利であるといえる。しかも本発明の触媒によるFT合成反応生成物中に占める低級オレフィン（エチレン、プロピレン）の割合は最高で38.0％（炭素効率）に達し、低級

オレフィン合成用触媒としての実用化にも期待がもてる。

合成ガス転化反応における生成物中の炭化水素がほとんど炭素数5以下の軽質分であるということは、このような規則正しい細孔構造をもつ超微粒子酸化鉄－スメクタイト複合体触媒の形状選択性効果によりもたらされたものであることは既述の物性データの検討から考えて当然の帰結でありるこゝに本発明の触媒の大きな特色が認められる

なお本発明の実施例で示した触媒の活性化条件（水素還元処理過程など）および反応条件は代表例であり、本発明の超微粒子酸化鉄－スメクタイト複合体触媒の唯一の活性化方法、反応条件ではないことを付記しておく。したがって、例えば水素還元処理等の触媒活性化過程での熱処理温度は触媒の母体となっているスメクタイトの脱水酸基反応による構造破壊温度650℃前後以下の温度領域であれば所望の時間だけ活性化のための熱処理を行うことが可能であり、また合成ガスの一酸化炭素／水素のモル比は0.5～4、反応温度200～600℃、GHSV＝0.1～100,000 $hr^{-1}$、その他活性向上のために反応ガスに炭酸ガス等の無機有触ガスを添加するなどの反応条件が任意に選べる。また反応形式は通常の固定床、流通式反応にとどまらず、発熱反応の制御のために流動床やスラリー法などの反応形式を用いて合成ガスの転化反応を行ってもよい。

本触媒は粘土鉱物であるスメクタイトを用いているためそれ自身固結性があり、特に触媒成形のための成形剤を添加する必要は通常ないが、必要に応じてケイ藻土などの成形剤や担体を混合しても差し支えない。

次に実施例を挙げて説明する。

実施例1

山形県月布鉱山産ベントナイト（商品名クニゲルV1，クニミネ工業株式会社製品）50gをイオン交換水1ℓ中に分散させ、沈降砂質分を傾斜法で除き、上層液を遠心分離（3,000 rpm，10分間）し、モンモリロナイトのみからなるパーマネントサスペンジョン水溶液（1.5％濃度の純モンモリロナイト分散液）750gを得た。この分散液の一部を蒸発皿に移し、60℃で乾燥して得たモンモリロナイトについて、酢酸アンモニウム法で測定した陽イオン交換容量は115 meq／100gであった。

上記1.5％モンモリロナイト分散液666.7g（モンモリロナイトとして10g）を1ℓの容器に入れ、十分撹拌を行いながら、0.1Mの三核酢酸鉄（$[Fe_3(OCOCH_3)_7\cdot OH\cdot 2H_2O]^+NO_3^-$；分子量696）水溶液450mℓ（三核酢酸鉄31.3g）を滴下し、さらに1時間撹拌を行う。ついで遠心分離、水洗した後、室温で乾燥し、三核酢酸鉄－モンモリロナイト複合体15gを得た。本品を分析した結果は次のとおりである。

室温乾燥品：炭素分　3.59重量％
水素分　2.06重量％
800℃焼成：酸化鉄（$Fe_2O_3$）32.04重量％

次に、この三核酢酸鉄－モンモリロナイト複合体はFT合成用触媒前駆体である超微粒子酸化鉄－モンモリロナイトに変換するため空気中で110～500℃の間で16時間の加熱処理を行い、原料モンモリロナイトと比較しながら、X線回折による基本面間隔および窒素のBET表面積の測定を行った。その結果、表－1に見られるように、原料モンモリロナイトは300℃以上で基本面間隔9.8Åの無水モンモリロナイト（層間の水が脱水したもの）に変ったが、三核酢酸鉄－モンモリロナイトは300℃以上でも基本面間隔が110℃乾燥品とたかだか1Å程度しか変らず、層間における支柱となっている三核酢酸鉄が熱水解して超微粒子酸化鉄（これは$^{57}Fe$－メスバワー効果の測定から確認された）に変化したのみであった。また原料モンモリロナイトのBET表面積はどの温度領域においても40 $m^2/g$ 程度でしかなかったのに対し、300℃以上で焼成した酸化鉄－モンモリロナイト複合体のBET表面積はその1桁近く大きい約300 $m^2/g$ であった。したがって本発明で得られたFT合成用触媒前駆体である超微粒子酸化鉄－モンモリロナイト複合体は少くとも16.8－9.8＝7.0Å程度の分子径をもつ各種

無機ガスあるいは有機分子を通過させるのに適した規則正しい細孔構造をもつ大表面積多孔性結晶質物質であることがわかった。

表－1

（原料モンモリロナイトおよび本発明製品の加熱による構造変化）

| 熱処理温度（℃） | モンモリロナイトの基本面間隔（Å） | BET比表面積（m²/g） |
|---|---|---|
| 原料モンモリナイト | | |
| 110 | 12.2 | 37 |
| 200 | 12.2 | — |
| 300 | 9.8 | 39 |
| 400 | 9.8 | — |
| 500 | 9.8 | 40 |
| 三核酢酸鉄－モンモリロナイト（本発明品） | | |
| 室温 | 21.5 | |
| 110 | 17.7 | 150 |
| 200 | 17.0 | 224 |
| 300※ | 16.8 | 301 |
| 400※ | 16.8 | 324 |
| 500※ | 16.7 | 270 |

※　300～500℃の加熱により三核酢酸鉄－モンモリロナイトは酸化鉄－モンモリロナイト複合体に変化している。

実施例2

実施例1で合成した三核酢酸鉄－モンモリロナイト複合体を350℃で20時間焼成処理した酸化鉄－モンモリロナイト複合体の吸着特性を室温で測定した。その結果水は相対圧P／Po＝0.70で0.41cc/g、n－ヘキサンは相対圧0.81で0.41cc/g、メシチレンは相対圧0.66で0.42cc/g、メタノールは相対圧0.84で0.41cc/gであり、本品の細孔構造に入り得る分子はどのようなものでも最高0.41 cc/gの吸着容量を示すことがわかった。

実施例3

実施例2で得られた酸化鉄－モンモリロナイト複合体を500℃で3時間水素還元処理を行った。還元試料について酸素減少量を測定した結果、もとの鉄の含有量に対してその1/6が還元された状態に対応した。またX線回折による基本面間隔はもとの16.8Åから若干減少していたが、13.6Å程度までしか収縮せず、有効層間距離は依然として4.4Å程度あることがわかった。この還元試料について $^{57}$Fe－メスバワー効果測定を行った結果、$Fe^{3+}$と$Fe^{2+}$に対応するそれぞれ二重吸収線が現われ、各異性体シフトは標準物質のα－Feに対して0.37と0.42mm/secであり、$Fe^{3+}$のゼーマン分裂は0.80mm/sec，$Fe^{2+}$の核四重極子分裂は1.38mm/secであった。$Fe^{3+}$のゼーマン分裂が通常の三二酸化鉄$\alpha-Fe_2O_3$のゼーマン分裂（6本に分裂）の巾よりも著しく小さいことから、この酸化鉄は数10Å以下の超微粒子となっており、いわゆる超常磁性（Super－Paramagnetism）を示していることが確認された。

実施例4

実施例1と類似の方法で作成した三核酢酸鉄－モンモリロナイト複合体を350℃で20時間加熱処理を行い、さらに水素気流中350℃で3時間還元処理した試料は弱い磁性をもつ黒褐色物質であり、BET表面積は250m²/gであった。この試料をさらに水素気流中（流速100ml/min）において500℃で15時間還元活性化処理を行い、合成ガス（$CO/H_2＝1$）を用いて反応圧力10kg/cm²，GHSV＝10,000hr$^{-1}$、反応温度290～360℃で合成ガス転化反応を行った。その結果、表－2に見られるような生成物分布（炭素効率％で表わした）を与え、転化した一酸化炭素の中リサイクル可能な炭酸ガスを除く全生成物に占める軽質炭化水素（炭素数5以下）の割合は84～100％に達し、高級炭化水素（液状成分）やワックスなどはほとんど生成せず、本触媒が形状選択的反応を行ったことが確認された。また生成物中の低級オレフィン（エチレンとプロピレン）の占める割合（選択率）は最低でも16.0％であり、多いものでは最高38.0％に達し、本発明の触媒系は合成ガスから低級オレフィンを得る触媒として優れていることがわかった。

表 － 2

（合成ガス転化反応）

| 実験№ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 温度 (℃) | 290 | 304 | 304 | 304 | 358 | 358 | 359 |
| CO転化率(%)*1 | 0.75 | 1.26 | 1.71 | 2.06 | 18.91 | 23.52 | 26.58 |
| 有効転化率(%)*1 | 0.62 | 0.91 | 1.29 | 1.52 | 12.19 | 14.36 | 15.62 |
| 選択率 (%)*1 | | | | | | | |
| $CH_4$ | 28.11 | 29.54 | 31.01 | 29.87 | 23.20 | 27.57 | 30.66 |
| $C_2H_4$ | 12.60 | 10.88 | 9.86 | 8.45 | 4.29 | 3.84 | 3.88 |
| $C_2H_6$ | 21.16 | 23.23 | 23.96 | 22.87 | 18.24 | 18.63 | 19.02 |
| $C_3H_6$ | 25.36 | 23.06 | 23.58 | 20.85 | 12.33 | 12.16 | 12.26 |
| $C_3H_8$ | 0.00 | 7.34 | 8.34 | 8.57 | 13.82 | 13.47 | 12.93 |
| $C_4H_8$ | 0.00 | 1.47 | 0.00 | 0.00 | 2.81 | 5.98 | 5.37 |
| iso－$C_4H_{10}$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.21 | 0.00 |
| n－$C_4H_{10}$ | 0.00 | 4.49 | 0.00 | 5.99 | 5.69 | 5.41 | 4.79 |
| $C_5H_{10}$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $C_5H_{12}$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.44 | 5.43 | 3.23 |
| MeOH | 8.08 | 0.00 | 3.26 | 2.33 | 0.27 | 0.20 | 0.19 |
| $C_6^+$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CKC*2 | 4.69 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 15.69 | 7.05 | 7.67 |
| $C_1 \sim C_5$ | 87.23 | 100.00 | 96.74 | 96.59 | 83.82 | 92.75 | 92.14 |
| $C_2H_4 + C_3H_6$ | 37.96 | 33.94 | 33.43 | 29.30 | 16.62 | 16.00 | 16.14 |

*1 …… 炭素効率%　　*2 …… ガスクロマトグラムに検出されなかった炭素質成分